

Реакционная экструзия динамически вулканизованных нанокомпози́тов на основе термоэластопластов. Проблемы и их решения.

Reaction extrusion of dynamically vulcanized nanocomposites based on thermoelastoplasts. Problems and solutions.

Н.Т. КАХРАМАНОВ¹, А.Д. ГУЛИЕВ¹, Х.Н. НАСИБОВ², Н.С. КОСЕВА³

N.T. KAKHRAMANOV¹, A.J. GULIYEV¹, H.N. NASIBOV², N.S. KOSEVA³

¹ Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана, г. Сумгайыт

² ООО METAK, г. Баку, Азербайджан

³ Институт Полимеров, г. София, Болгария

¹ Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgayit city

² ООО METAK, Baku, Azerbaijan

³ Institute of Polymers, Sofia, Bulgaria

najaf1946@rambler.ru

Проведен комплекс исследований по реакционной экструзии динамически вулканизованных нанокомпози́тов на основе бентонита и смесей рандом полипропилена с различными марками бутадиен-нитрильного каучука. Установлено влияние температурного режима и давления экструзии, числа оборотов шнека, времени прохождения полимерной массы в материальном цилиндре, а также компатибилизатора, типа и концентрации сшивающего агента на основные физико-механические свойства динамически вулканизованных нанокомпози́тов.

Ключевые слова: рандом полипропилен, бутадиен-нитрильный каучук, вулканизация, компатибилизатор, пероксид дикумила, сера, совместимость

A set of studies on the reaction extrusion of dynamically vulcanized nanocomposites based on bentonite and mixtures of random polypropylene with various brands of nitrile butadiene rubber was carried out. The influence of the temperature and pressure of the extrusion, the speed of the screw, the time of passage of the polymer mass through the material cylinder, as well as the compatibilizer, the type and concentration of the crosslinking agent on the main physicochemical properties of dynamically vulcanized nanocomposites is established.

Keywords: random polypropylene, nitrile butadiene rubber, vulcanization, compatibilizer, dicumyl peroxide, sulfur, compatibility

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-37-41

Одним из эффективных способов получения качественно новых типов конструкционных материалов является механо-химический синтез динамически вулканизованных термоэластопластов (ДВЭП). Интерес к такому типу полимерных материалов обусловлен прежде всего их способностью проявлять свойства резин, а перерабатываться как термопласты, в особенности такими методами, как литье под давлением и экструзия, сохраняя при этом на высоком уровне физико-механические свойства. Известно, что сам процесс изготовления резины – это довольно трудоемкий технологический процесс, характеризующийся низкой производительностью. Поэтому любые попытки, направленные на увеличение производительности установок по получению резиноподобных изделий, являются весьма перспективными, но при этом проблематичными. Используемый при производстве резино-технических изделий метод прессования или литьевого прессования сегодня не в состоянии в корне решить эту проблему [1–3]. В то же время используемые методы литья под давлением и экструзии для переработки термопластов сегодня можно отнести к числу наиболее эффективных и высокопроизводительных технологических процессов. Поэтому создание условий для переработки резиноподобных материалов на таком высокопроизводительном оборудовании сегодня является важной и перспективной технологической проблемой [4, 5].

В связи с этим, целью данной работы является разработка технологии переработки динамически вулканизованных термоэластопластов (ТЭП) с целью получения на их основе качественно новых типов конструкционных материалов.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали следующие полимеры: рандом полипропилен (РПП) и бутадиен-нитрильный каучук различных марок: СКН-18, СКН-26 и СКН-40.

Рандом полипропилен (РПП) – термопластичный статистический сополимер этилена с пропиленом экструзионной марки RP2400 – характеризуется следующими свойствами: разрушающее напряжение – 28,5 МПа, относительное удлинение – 600%, ПТР = 4,6 г/10 мин., плотность 0,904 г/см³, температура плавления 146°C, теплостойкость 131°C.

Компатибилизатор марки Exxelorg PO1200 предназначен для использования в качестве связующего агента с целью улучшения совместимости полимерных материалов и для улучшения реакционной способности при взаимодействии с неорганическими наполнителями. Это достигается в процессе реакционной экструзии путем привитой сополимеризации полипропилена с малеиновым ангидридом (ППМА). Концентрация МА в компатибилизаторе составляет 5,6% масс.

Стеарат цинка применяется в качестве пластификатора резин. Особенно рекомендуется для изготовления прозрачных резин. Применяется также для пластификации резиновых смесей. Дозировка стеарата цинка при использовании в качестве активатора вулканизации и пластификатора резин – 1–3% масс.

Бентонит (Бт) представляет собой смесь природных алюмосиликатных минералов, основу которых составляет монтмориллонит $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ (60–70%). В бентонитах присутствуют каолинит и другие минералы.

Наночастицы бентонита размером 70–90 нм получали на аналитической мельнице А-11 при максимальной скорости вращения ротора 30000 об/мин.

Размер наночастиц определяли на приборе модели STA PT1600 Linseiz, Германия.

Реакционную экструзию нанокомпозитов проводили на одночервячном экструдере с длиной материального цилиндра 800 мм и диаметром шнека 35 мм. Все компоненты (полимерную матрицу и аппретированные наночастицы) подвергали предварительно сухому смешиванию. После этого подготовленную смесь вводили в бункер экструдера. Скорость вращения шнека регулировалась асинхронным двигателем мощностью 15 кВт. Давление экструзии регулировалось в пределах до 60 МПа. Нагрев материального цилиндра осуществлялся с помощью нагревательных пакетов: 4 на материальном цилиндре и 1 – на формующей головке. Формующая головка имела щелевое отверстие, позволяющее получать листы шириной 150 мм и толщиной 1,5–2 мм. На этих листах вырубались образцы (лопатки) для определения разрушающего напряжения и относительного удлинения. Экструдер состоит из четырех зон: зоны питания, зоны пластикации, зоны дозирования и головки экструдера.

Теплостойкость полимерных нанокомпозитов определяли по методу Вика.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на капиллярном реометре марки MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (INSTRON, Италия) в температурном диапазоне 190–250°C и в интервале нагрузок 2,16–21,6 кг; отношение длины сопла к диаметру капилляра равно 24.

Испытание разрушающего напряжения, относительного удлинения нанокомпозитов определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80. Результаты испытания обработаны статистически по ГОСТ 14359-69. Для определения каждого показателя прочностных характеристик испытывалось по 5 образцов.

Результаты и их обсуждение

Получение смесевых ТЭП в процессе экструзии возможно при условии, если один из полимерных компонентов является синтетическим каучуком. Простое смешение термопласта с синтетическим каучуком с учетом их технологической совместимости может привести к получению ТЭП с высокой эластичностью. Этого можно достигнуть при таком соотношении компонентов смеси, когда в полимерной смеси пластическая деформация сменяется на высокоэластическую. Но, как правило, и этого недостаточно для получения качественных конструкционных ТЭП, так как введение каучукового компонента в состав термопласта всегда сопровождается значительным снижением его прочностных и теплофизических свойств [6]. Для упрочнения полимерных смесей могут быть использованы три варианта модификации: введение мелкодисперсных наполнителей, осуществление химической сшивки, а также одновременное использование первых двух вариантов модификации полимеров.

Полагаем, что будет уместным рассматривать возможность одновременного использования дисперсного наполнителя в процессе химической модификации ТЭП, что позволит достичь заметного улучшения свойств композитов, полученных на их основе. Еще более перспективным является использование наноразмерных частиц наполнителя, которые при минимальном их содержании в составе полимерной матрицы позволяют получить максимальный эффект упрочнения нанокомпозита [7].

На наш взгляд, наиболее перспективным является получение ТЭП на основе смеси разнополярных полимеров, поскольку в этом случае представляется возможным получить композиционные материалы, сочетающие в себе свойства совершенно различных по своей природе полимеров. В частности, речь идет о смеси неполярного РПП с полярным СКН различных марок. Использование СКН позволяет значительно увеличить бензо-маслостойкость композитов, а РПП будет выполнять функцию полимерной матрицы, несущей ответственность за их переработку методом экструзии. Известно, что РПП и СКН относятся к числу технологически несовместимых полимерных компонентов, смешение которых сопровождается их расслоением в смеси со значительным ухудшением физико-механических свойств [3–5]. Поэтому с целью улучшения

их совместимости в качестве компатибилизатора использовали Exxelor PO1200, представляющий собой привитой сополимер ПП с малеиновым ангидридом (ППМА). В процессе введения ППМА достигается значительное улучшение смешиваемости и технологической совместимости РПП с СКН. При этом следует принимать во внимание и то обстоятельство, что в зависимости от содержания нитрильных групп в составе СКН изменяется и количество вводимого ППМА. Так, например, нами экспериментально было установлено, что для смеси РПП + СКН-18 необходимо вводить 1,0–1,5% масс. ППМА, а для смеси РПП + СКН-26 и РПП + СКН-40 – 2,5–3,0% масс. ППМА. Для усиления полимерной смеси использовали наночастицы бентонита в количестве 5,0% масс. Выбор такой концентрации бентонита нами был установлен по результатам ряда ранее проводимых нами экспериментальных исследований [7].

Но смешиваемость и технологическая совместимость полимерных компонентов смеси являются еще недостаточными для получения нанокомпозитов, обладающих свойствами резины. Только в результате вулканизации полимерных смесей можно добиться поставленной цели. Для придания полимерным смесям свойств резины необходимо рассмотреть возможность их вулканизации с использованием таких наиболее распространенных сшивающих агентов, как пероксид дикумила (ПД) или сера. ПД относится к числу реакционноспособных инициаторов, поэтому его введение в состав полимеров непосредственно в процессе переработки методом экструзии является довольно сложной технологической задачей, потому что в процессе механо-химического синтеза встает проблема его равномерного диспергирования в составе полимерной матрицы. Интерпретируется это обстоятельство еще и тем, что при очень низкой концентрации ПД в полимере в недостаточной мере могут протекать процессы сшивки, поэтому и эффект от их вулканизации будет незначительным. С другой стороны, при очень большой его концентрации может протекать необратимый процесс густосетчатой пространственной сшивки с образованием неплавкого полимера, что с технологической точки зрения является абсолютно недопустимым [7, 8]. При этом для регулирования процесса вулканизации нужно правильно подбирать не только концентрацию сшивающего агента и температурный режим процесса экструзии, но и контролировать время пребывания материала в материальном цилиндре. Так, например, повышение температуры экструзии и времени пребывания ДВЭП в материальном цилиндре приведет к увеличению скорости распада ПД и степени сшивки, в результате чего полимерная матрица может полностью сшиться и перейти в неплавкое состояние [8–12]. В процессе скоростной реакционной экструзии должно быть предусмотрено использование минимальной концентрации ПД, в результате которого представлялась бы возможность в течение короткого промежутка времени в материальном цилиндре отрегулировать интенсивность сшивки. При этом ключевым моментом является сохранение ПТР вулканизированных нанокомпозитов на удовлетворительном для их переработки уровне.

Таким образом, основными компонентами наполненного ДВЭП являются РПП + СКН + ППМА + бентонит. Одновременное введение всех этих компонентов в бункер экструзионного агрегата позволит по единой монотрем-технологии реакционной экструзии получить наполненный ДВЭП-нанокомпозит. В обычных смесевых ТЭП частицы эластомера распределяются в полимерной матрице в виде отдельных «островков» – дисперсных фаз. ДВЭП отличается от смесевых ТЭП тем, что вулканизация преимущественно протекает в эластомерной фазе. Объясняется это обстоятельство тем, что в СКН число потенциальных центров, способствующих под воздействием ПД образованию макрорадикалов для межцепной сшивки, во много раз больше, чем в макроцепи РПП. Кроме того, энергия активации разрыва двойных связей в СКН во много раз ниже и равна 13–15 кДж/моль, в то время как энергия активации отрыва водородного атома от третичного углеродного атома РПП составляет в среднем 40–50 кДж/моль. Все эти данные подтверждают наши доводы в пользу селективного протекания реакции межцепной сшивки в эластомерной фазе.

Во избежание непредвиденных обстоятельств, связанных с нарушением эффективности процесса сшивки в эластомерной фазе, реакцию необходимо проводить при сравнительно низкой концен-

трации ПД и минимальном для переработки ДВЭП температурном режиме материального цилиндра. Следует принять во внимание и тот факт, что такой технологический подход к реакционной экструзии ДВЭП приведет к увеличению вязкости расплава, и, соответственно, нагрузке на вал двигателя. В связи с чем считаем весьма полезным использование до 1,0% масс. агента смазки – стеарата цинка, который, как правило, улучшает реологию расплава резиновых смесей и полиолефинов.

Таким образом, в ДВЭП жесткая сшитая эластомерная фаза (СКН) подобно частицам наполнителя диспергирована в массе полиолефина (РПП). В процессе одноосного растяжения образца именно сшитая эластомерная фаза придает ДВЭП способность к высокоэластической деформации, характерную для резин. Полученные результаты исследования позволяют рассматривать ДВЭП как перспективный материал для производства конструкционных изделий взамен резинотехнических. В данном случае наполнитель распределяется не только в эластомерной фазе, но и в дисперсной среде РПП. В результате вулканизации в эластомерной фазе наночастицы становятся «замурованными» в ней. Последнее обстоятельство, собственно, и способствует увеличению прочностных свойств нанокompозитов ДВЭП [3, 6, 7].

На основании вышеизложенного становится очевидной необходимость одновременного использования сшивающих агентов и нанонаполнителя для достижения максимального эффекта в улучшении свойств конечного материала. Поэтому в данной работе на примере полимерной смеси на основе РПП + СКН + ППМА + бентонит предстояло исследовать возможности реакционной экструзии в направлении механо-химического синтеза высококачественных ДВЭП. Концентрация бентонита в композите составляла 5,0% масс. Обусловлено это тем, как в ряде работ нами было показано, что сравнительно высокие прочностные свойства нанокompозитов достигаются при концентрации минерального наполнителя, не превышающей 5,0% масс [6, 7, 8].

В таблицах 1 и 2 представлены результаты исследования влияния температурного режима экструзии и концентрации реагирующих компонентов на основные технологические параметры реакционной экструзии ненаполненного и наполненного бентонитом ДВЭП. Анализируя данные в таблице 1, можно установить, что в композиции при переходе от марки СКН-18 к СКН-40 во всех случаях наблюдается повышение давления экструзии вследствие увеличения вязкости расплава ДВЭП, о чем свидетельствует некоторое снижение ПТР образцов. Исходное значение ПТР для РПП составляло 4,6 г/10 минут. В данном случае увеличение вязкости расплава складывается за счет вулканизации полимерной смеси и изменения марки эластомера в последовательности использования СКН-18 → СКН-26 → СКН-40.

В таблице 2 представлены результаты исследования влияния типа СКН и концентрации реагирующих компонентов на наполненные бентонитом сшитые нанокompозиты ДВЭП. Из сопостави-

тельного анализа данных, представленных в этой таблице, можно заметить, что нанокompозиты ДВЭП характеризуются более высокими значениями ПТР, чем ненаполненные. Казалось бы, полученные данные противоречат общепринятым представлениям о реологии наполненных полимерных систем. Но на самом деле речь идет о том, что природный минерал бентонит относится к числу слоистых алюмосиликатов, в межслоевом пространстве которых содержатся поверхностно активные вещества (ПАВ), глицерин и т.д. [8]. В процессе смешения компонентов в экструдере в режиме расплава макроцепи полимеров под воздействием термомеханических сдвиговых усилий интеркалируют в межслоевое пространство наночастиц бентонита, раздвигают их с последующей эксфолиацией, т.е. разрушением наночастиц на еще более мелкие частицы. В процессе разрушения наночастиц имеющиеся в межслоевом пространстве ПАВ и глицерин мигрируют в полимерную матрицу, выполняя тем самым роль агентов смазки. В итоге наблюдается некоторое возрастание ПТР нанокompозитов ДВЭП. Подтверждением сказанному было то, что природный бентонит подвергли термообработке в муфельной печи при 600°C, в результате чего вся имеющаяся в межслоевом пространстве органика сжигается и полностью сублимирует. Результаты анализа показали, что термообработанные наночастицы после введения в состав ДВЭП способствовали уже не повышению, а резкому снижению ПТР образцов. Этим самым была подтверждена роль межслоевых органических жидкостей в улучшении реологии ДВЭП. Есть основание полагать, что без эксфолиации слоистого алюмосиликата (бентонита) и, как следствие, улучшения реологии полимерной матрицы трудно было бы достигнуть каких-либо желаемых результатов с переработкой нанокompозитов ДВЭП. Этот процесс имеет не только теоретический, но и практический интерес, так как позволяет в значительной мере расширить возможности ДВЭП в разработке высококачественных конструкционных материалов специального назначения.

Другой немаловажной проблемой является подготовка компонентов для введения в бункер экструдера. Для удобства считали правильным в процессе холодного вальцевания ввести в состав СКН порошкообразные компоненты: ПД, стеарат цинка и бентонит. Далее полученную композицию СКН в виде крошки смешивали с гранулами РПП и ППМА в отдельных емкостях и затем вводили в бункер экструдера. Такой способ подготовки исходного сырья для смешения и реакционной экструзии представляется оптимальным, так как способствует равномерному диспергированию компонентов в полимерной смеси.

В основную задачу исследования входило также изучение влияния времени нахождения расплава в материальном цилиндре на основные физико-механические и физико-химические свойства нанокompозитов ДВЭП. Изучение этого вопроса позволит в реальном времени ощутить те изменения, которые происходят в полимерной матрице в процессе реакционной экструзии. В связи с чем

Таблица 1. Влияние марки СКН и концентрации компонентов на технологический режим экструзии полимерной смеси РПП + СКН + ППМА + ПД. В качестве агента смазки во всех композициях использовали 1,0% масс. стеарата цинка.

Состав композиции, % масс.	Температура экструзии по зонам цилиндра, T, К	Давление экструзии, МПа	Скорость вращения шнека, об./мин	ПТР, г/10 мин.
58,75 РПП + 40 СКН-18 + 1,0 ППМА + 0,25 ПД	145–160–170–180*	8,1	12	1,88
56,75 РПП + 40 СКН-26 + 3,0 ППМА + 0,25 ПД	145–160–170–180*	10,2	12	1,53
56,75 РПП + 40 СКН-40 + 3,0 ППМА + 0,25 ПД	145–160–175–185*	12,7	13	1,15
58,5 РПП + 40 СКН-18 + 1,0 ППМА + 0,5 ПД	145–160–170–180*	9,7	11	1,05
56,5 РПП + 40 СКН-26 + 3,0 ППМА + 0,5 ПД	145–160–170–180*	11,4	11	0,64
56,5 РПП + 40 СКН-40 + 3,0 ППМА + 0,5 ПД	145–160–175–185*	15,1	13	0,35

* температура в головке экструдера.

Таблица 2. Влияние марки СКН и концентрации компонентов на технологический режим экструзии полимерной смеси РПП + СКН + ППМА + 5,0% масс. бентонит + ПД. В качестве агента смазки во всех композициях использовали 1,0% масс. стеарата цинка.

Состав композиции % масс.	Температура экструзии по зонам цилиндра, T, К	Давление экструзии, МПа	Скорость вращения шнека, об./мин	ПТР, г/10 мин.
56,25РПП + 37,5СКН-18 + 1,0ППМА + 5,0Б + 0,25ПД	145–160–170–180*	8,6	15	2,03
55,05РПП + 36,7СКН-26 + 3,0ППМА + 5,0Б + 0,25ПД	145–160–170–180*	10,5	15	1,85
55,05РПП + 36,7СКН-40 + 3,0ППМА + 5,0Б + 0,25ПД	145–160–175–180*	12,3	14	1,56
56,16РПП + 37,4СКН-18 + 1,0ППМА + 5,0Б + 0,5ПД	145–160–170–180*	11,9	15	1,52
54,9РПП + 36,6СКН-26 + 3,0ППМА + 5,0Б + 0,5ПД	145–160–170–180*	12,8	15	1,27
54,9РПП + 36,6СКН-40 + 3,0ППМА + 5,0Б + 0,5ПД	145–160–175–180*	14,9	15	0,75

* температура в головке экструдера, бентонит – Б.

Таблица 3. Влияние времени пребывания материала в материальном цилиндре на физико-механические свойства нанокompозита ДВЭП состава РПП + 40% масс. СКН + 1,0% масс. ППМА + 5,0% масс. бентонит + 0,5% масс. ПД + 1,0% масс. стеарат цинка. Температурный режим экструзии: 145–160–170–180*.

Время нахождения расплава ДВЭП в материальном цилиндре в зависимости от типа СКН, сек	Разрушающее напряжение, МПа		Относительное удлинение, %		Теплостойкость, °С	Скорость вращения шнека, об/мин.	Содержание гель-фракции, %
	вдоль	поперек	вдоль	поперек			
СКН-18							
128	24,2	23,8	40	50	97	25	25–30
144	24,5	24,0	40	50	97	25	25–30
172	24,5	24,5	40	50	97	24	25–30
205	25,3	25,3	40	50	98	23	25–30
260	25,8	25,8	40	50	98	23	25–30
310	26,4	26,2	45	50	99	20	30–35
СКН-26							
115	25,3	25,0	55	60	97	25	25–30
140	25,5	25,0	55	60	97	24	25–30
164	25,4	25,4	55	60	97	24	25–30
226	26,1	26,1	60	65	98	23	25–30
272	26,0	26,0	60	65	98	22	30–35
343	26,4	26,4	65	65	99	21	30–35
СКН-40							
130	25,8	25,1	50	55	105	24	25–30
144	26,0	25,6	50	55	105	24	25–30
180	26,0	26,0	50	55	105	23	25–30
238	26,4	26,4	50	55	107	22	25–30
276	26,8	26,8	55	55	107	21	30–35
335	27,0	27,1	60	60	108	20	30–35

Таблица 4. Влияние времени пребывания материала в материальном цилиндре на физико-механические свойства нанокompозита ДВЭП состава РПП + 40% масс. СКН + 1,0% масс. ППМА + 5,0% масс. бентонит + 5,0% масс. сера + 1,0% масс. стеарат цинка. Температурный режим экструзии: 145–160–170–180*.

Время нахождения расплава ДВЭП в материальном цилиндре в зависимости от типа СКН, с	Разрушающее напряжение, МПа		Относительное удлинение, %		Теплостойкость, °С	Скорость вращения шнека, об/мин.	Содержание гель-фракции, %
	вдоль	поперек	вдоль	поперек			
СКН-18							
150	21,6	21,0	70	70	93	24	18–22
184	22,4	21,8	70	70	93	24	18–22
202	23,1	22,6	70	70	93	24	18–23
235	23,3	22,8	70	70	94	23	18–23
284	23,3	23,3	70	70	94	21	18–23
328	23,4	23,4	75	75	94	20	20–25
СКН-26							
146	22,2	21,8	65	70	93	23	18–22
178	22,5	22,1	65	70	93	23	18–22
195	23,8	23,8	65	70	93	22	18–22
247	23,8	23,8	70	70	94	21	18–22
279	24,0	24,0	70	70	94	20	20–25
318	24,0	24,0	70	70	95	19	20–25
СКН-40							
154	23,5	23,1	55	60	97	23	19–23
196	24,4	24,4	55	60	97	23	19–23
218	24,9	24,6	55	60	97	22	20–23
241	25,4	25,4	60	60	97	21	20–24
298	25,7	25,7	60	60	98	20	20–25
344	25,7	25,7	60	60	98	19	20–25

последующие наши исследования были построены таким образом, чтобы показать роль технологического фактора в изменении основных свойств наполненного бентонитом ДВЭП.

В таблице 3 приводятся результаты исследования некоторых эксплуатационных характеристик нанокompозитов ДВЭП. При этом в качестве объекта исследования использовали композит РПП + 40% масс. СКН-18 + 1,0% масс. ППМА + 5,0% масс. бентонит + 1,0% масс. стеарат цинка. При этом в процессе реакционной экструзии получали листовой материал толщиной до 2 мм, позволяющий одновременно изучить влияние ориентационных факторов при вытяжке на прочность листового изделия. С целью определения разрушающего напряжения и относительного удлинения нанокompозитов ДВЭП вдоль и поперек экструзионного листового материала были вырублены образцы лопаток для испытания. Важно было выяснить, в какой степени ориентационная вытяжка листового материала в процессе экструзии будет влиять на прочностные свойства. Как видно из таблицы 3, по мере увеличения времени нахождения ДВЭП в материальном ци-

линдре наблюдается некоторое возрастание разрушающего напряжения вдоль и поперек вытяжки. При этом при времени выдержки свыше 160–170 секунд разница между разрушающими напряжениями ДВЭП вдоль и поперек вытяжки практически исчезает. Обнаруженный эффект можно интерпретировать тем, что в сшитых образцах процесс ориентационной вытяжки листового материала происходит весьма незначительно. Обусловлено это прежде всего особенностями пространственно-сшитой структуры нанокompозитов ДВЭП. Обладая свойствами резин, этот материал характеризуется обратимой деформацией, в связи с чем у образцов, вырубленных вдоль и поперек листа, особой разницы в разрушающем напряжении и относительном удлинении практически не наблюдается. Иначе говоря, динамически вулканизированные нанокompозиты характеризуются изотропными свойствами. Кроме того, согласно данным таблицы 3, содержание гель-фракции в нанокompозитах ДВЭП составляет примерно 25–35% масс., что однозначно подтверждает сам факт протекания сшивки в полимерной матрице и получения в процессе реакционной экструзии листового изделия,

характеризующегося свойствами резины. Характерно, что сам процесс изменения в составе композиции эластомерного компонента в последовательности СКН-18 → СКН-26 → СКН-40 сопровождается образованием нанокомпозитов ДВЭП с более высокими значениями теплостойкости.

Предстояло выяснить также влияние серного вулканизирующего агента на характер изменения свойств в процессе реакционной экструзии. С этой целью в таблице 4 приводятся результаты исследования влияния времени пребывания ДВЭП в материальном цилиндре экструзионного агрегата на основные свойства листового материала. Анализируя экспериментальные данные, приведенные в этой таблице, можно установить, что, в отличие от пероксидной вулканизации, серная способствует некоторому снижению прочностных показателей и частично теплостойкости нанокомпозитов ДВЭП. Это можно интерпретировать тем, что пероксидная вулканизация способствует формированию жесткой сшитой пространственной структуры по С–С связи, в то время как серная вулканизация по месту разрыва двойных связей образует гибкие связи типа С–S–S–S–С [6, 7]. Именно эта особенность вулканизированной серой гибкой межцепной связи обуславливает сравнительно низкую прочность и теплостойкость нанокомпозитов ДВЭП и в то же время некоторое возрастание относительного удлинения. И в данном случае можно заметить, что разрушающее напряжение и относительное удлинение вырубленных вдоль и поперек листового материала образцов практически мало отличаются друг от друга. Это обстоятельство также подтверждает тот факт, что вулканизированные серой нанокомпозиты ДВЭП обладают изотропными свойствами. Как было показано выше, это может быть связано с тем, что листовой материал склонен к обратимым высокоэластическим деформациям, характерным для резиноподобных материалов. Формирование у нанокомпозитов ДВЭП гель-фракции в количестве 18–25% масс. также свидетельствует об их пространственно сшитой структуре, характерной для резин.

Другая очень важная проблема заключается в том, что реакционная экструзия предусматривает возможность получения гранулированных нанокомпозитов ДВЭП, которые в последующем могут быть использованы для получения изделий методами экструзии и литья под давлением. Использование гранулированного ДВЭП расширяет возможности его практического использования в направлении получения различных типов конструкционных изделий. Однако в таком случае при использовании гранулированного материала возникает другая проблема, связанная уже со вторичной переработкой вулканизированных нанокомпозитов ДВЭП и их последующим влиянием на основные свойства – насколько это правильно и допустимо с точки зрения технологических возможностей процесса экструзии и как это обстоятельство отразится на их эксплуатационных свойствах. В литературе практически отсутствуют исследования в этой области, в связи с чем возникала необходимость повторной экструзии гранулированного ДВЭП, чтобы выяснить, насколько изменятся технологические и физико-механические свойства нанокомпозитов ДВЭП после вторичной переработки.

Таблица 5. Влияние вторичной переработки гранулированного нанокомпозита ДВЭП состава РПП + 40% масс. СКН-26 + 3,0% масс. ППМА + 5,0% масс. бентонит + 1,0% масс. стеарат цинка в материальном цилиндре на физико-механические свойства. Температурный режим экструзии: 145–160–170–180°.

Время нахождения расплава ДВЭП в материальном цилиндре, сек	Разрушающее напряжение, МПа, вдоль	Относительное удлинение, % вдоль
165	24,5	50
186	25,5	50
214	25,4	50
253	25,3	45
302	24,0	45
365	24,4	40

В таблице 5 на примере гранулированного нанокомпозита ДВЭП на основе РПП + 40% масс. СКН-26 + 3,0% масс. ППМА + 5,0% масс. бентонит + 1,0% масс. стеарата цинка вулканизированного 0,5% масс. ПД приводятся его основные свойства после вторичной экструзии. Анализируя данные, приведенные в этой таблице,

можно установить, что в результате вторичной переработки и увеличения времени нахождения нанокомпозитов ДВЭП в процессе экструзии разрушающее напряжение и относительное удлинение незначительно уменьшились в допустимых пределах. Это обстоятельство имеет большое значение, поскольку позволяет утверждать, что гранулированные нанокомпозиты ДВЭП могут быть использованы для производства изделий в процессе переработки методами экструзии и литья под давлением.

Таким образом, рассмотрены технологические особенности реакционной экструзии ДВЭП и нанокомпозитов ДВЭП на основе РПП и различных марок СКН. Показано влияние различных марок СКН, типа и концентрации иницирующей системы, температурного режима, давления экструзии и времени нахождения материала в материальном цилиндре на основные физико-механические характеристики нанокомпозитов ДВЭП. Введение инициатора и наполнителя в состав ТЭП в едином технологическом процессе обеспечивает возможность получения ДВЭП с улучшенными значениями прочности и теплостойкости. Рассмотрено влияние вторичной переработки нанокомпозитов ДВЭП методом экструзии на разрушающее напряжение и относительное удлинение. Установлено, что гранулированные нанокомпозиты ДВЭП могут вторично использоваться для получения конструкционных изделий методами литья и экструзии.

Литература

- Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
- Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Панфилова О.А. Динамически вулканизированные термоэластопласты на основе смеси каучуков разной полярности и полипропилена. // Вестник технологического университета, 2015, т.18, №14, с. 90–92.
- Вольфсон С.И. Динамически вулканизированные термоэластопласты. Получение, переработка и свойства. М.: Наука, 2004, 173 с.
- Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М., Арзуманова Н.Б. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение. // Пластические массы, Москва, 2016, №1–2, с. 49–57.
- Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов. // Успехи химии, 2007, №76(5), С. 492–497.
- Кахраманов Н.Т., Гулиев А.Д., Осипчик В.С. Динамически вулканизированные эластопласты на основе технологически совместимого рандом полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука. // Пластические массы, 2019, №11–12, с.30–33.
- Кахраманов Н.Т., Гулиев А.Д., Песецкий С.С. Динамически вулканизированные нанокомпозиты на основе модифицированного рандом полипропилена, бутадиен-нитрильного каучука и каолина. // Композиты и наноструктуры, 2019, т.11, вып. 4(44), с.131–136.
- Кахраманов Н.Т., Байрамова И.В., Песецкий С.С., Арзуманова Н.Б., Курбанова Р.В. Реологические свойства нанокомпозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности и везувиана. // Пластические массы, 2018, №9–10, с. 52–55.
- Заикин А.Е., Бобров Г.Б. Морфология смеси полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука перекисной вулканизации. // Химия, технология и использование полимеров, 2013, №2, с. 122–125.
- Панфилова О.А., Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Миннегалиев Р.Р., Вахитов И.И., Каримова А.Р. Влияние состава вулканизирующей группы на свойства динамически вулканизированных термоэластопластов на основе бутадиен-стирольных каучуков и полиэтилена. // Вестник Казанского технологического университета, 2016, т.19, №17, с. 39–43.
- Калистратова Л.Ф., Егорова В.А. Упорядочение аморфной фазы как одна из характеристик надмолекулярной структуры аморфно-кристаллического полимера. // Материаловедение, 2019, №1, с. 3–5.
- Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С. Структура и физико-механические свойства смесей ПЭ и металлоценового этилен-пропиленового сополимера. // Пластические массы, 2017, №9–10, с. 12–16.